

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

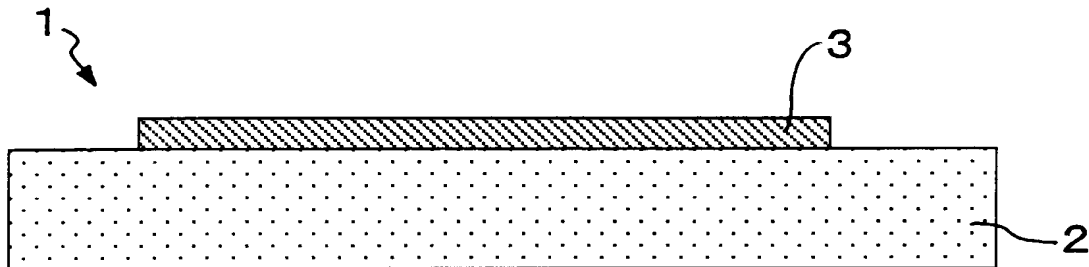
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/091311 A1

- (51) 国際特許分類: **H01C 7/02**, 7/04 (74) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒1020093 東京都千代田区平河町 2 丁目 3 番 1 号 花菱イマス平河町ビル 4 階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004791
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 17 日 (17.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-079818 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社東京大学 TLO (TOUDAI TLO, LTD.) [JP/JP]; 〒1130033 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). エヌイーシー ショット コンポーネンツ株式会社 (NEC SCHOTT COMPONENTS CORPORATION) [JP/JP]; 〒5280034 滋賀県甲賀市水口町日電 3 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 英典 (TAK-AGI, Hidenori) [JP/JP]; 〒1130022 東京都文京区千駄木 3-1 3-7 Tokyo (JP). 中村 吉伸 (NAKAMURA, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒2060031 東京都多摩市豊ヶ丘 2-6-5-3 0 1 Tokyo (JP). 藤原 宏平 (FUJIWARA, Kouhei) [JP/JP]; 〒6770054 兵庫県西脇市野村町 1 7 9 2-4 5 Hyogo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMISTOR DEVICE

(54) 発明の名称: サーミスタ素子



(57) **Abstract:** A thermister device having a high-speed response to temperature and a high ON/OFF ratio at operating temperature. The thermister device comprises a first layer of a first material having a positive resistance-temperature coefficient and a second layer of a second material having a semiconductivity and formed directly on the first layer. As the first material changes from the conductivity to a semiconductivity or an insulativity at or near the transition temperature T_{M-1} , the interface between the first and second layers changes to a pn barrier.

(57) 要約: 本発明は、温度に対しての高速応答性を有し、かつ動作温度時の ON/OFF 比が大きいサーミスタ素子を提供する。本発明は、正の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって半導性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなるサーミスタ素子であって、第 1 の物質が転移温度 T_{M-1} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第 1 の層と第 2 の層との界面が pn 障壁へと変化する上記サーミスタ素子を提供する。

WO 2005/091311 A1

明 細 書

サーミスタ素子

技術分野

[0001] 本発明は、電気又は電子機器の制御に利用される、温度センサ、赤外線センサ、過電流防止素子、温度調節素子、及び温度スイッチに関する。

背景技術

[0002] 従来、高温で絶縁性及び低温で伝導性を示す、正の抵抗温度特性(いわゆる「PTC (Positive Temperature Coefficient)」特性)を示す素子として、1) 強誘電体である BaTiO_3 に La、Gd などの希土類元素をドーピングした半導性 BaTiO_3 PTCサーミスタ素子や2) マトリクスとしての有機ポリマー材料にフィラーとしての導電性カーボンブラックを分散させた PTC 素子が提案され(特許文献1参照)、各種の電気・電子機器に用いられている。

これらの PTC 素子においては、次のような問題を有していた。即ち、1) においては、低抵抗状態が半導体であるため抵抗が大きい。2) においては、温度上昇と共に、マトリクスである有機ポリマーが膨潤し、フィラーであるカーボンブラック粒子間の距離が離間することにより、高温で抵抗が高くなる原理を用いたものであり、温度変化に対する応答は、有機ポリマーの膨潤に依存するため、温度変化への高速応答性が劣る、などという問題を有していた。

[0003] 一方、遷移金属酸化物及び硫化物、並びに分子性導体の中には温度とともに、伝導体(金属)から絶縁体へと変化する物質が多数存在する。例えば、 $(\text{V}, \text{M})_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$ などの遷移金属元素)、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン(以下、「BEDT-TTF」と略記する場合がある)塩などがそのような特性、即ち PTC サーミスタ特性を示す。これらの物質を応用したサーミスタは、繰り返し動作可能、電子スイッチとして高速動作、元素組成の精密制御により動作温度を極低温から高温まで自由に制御、といった優れた特徴が期待される。しかしながら、i) 抵抗温度係数が正の転移をする物質系は希であり、またその場合であっても ii) 動作温度時の ON/OFF 比が小さい、即ち動作温度前後の抵抗の差違が小さいことが難点である。

特許文献1:特開平8-19174号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明の目的は、温度に対しての高速応答性を有し、かつ動作温度前後のON/OFF比が大きいサーミスタ素子を提供することにある。

また、本発明の目的は、小型であって、温度に対しての高速応答性を有し、動作温度が可変制御可能であり、且つ動作温度前後のON/OFF比を可変制御可能であるサーミスタ装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、以下の発明により、上記課題を解決できることを見出した。

<1> 正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子。

<2> 上記<1>において、第1の物質は、正の抵抗温度係数を有し、動作温度以下において $100\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の物質であるのがよい。

[0006] <3> 正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がpn障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。

[0007] <4> 正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がショットキー障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。

[0008] <5> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、第1の物質は、強相関電子系物質であるのがよい。

<6> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化

物 $(V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS_{(2-y)}Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、BEDT-TTF塩、及びマンガン酸化物 $(M'_{(1-z)}M''_z)MnO_3$ (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$) からなる群から選ばれるのがよい。

<7> 上記<1>〜<6>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物 $(V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$) であるのがよい。上記xの範囲 ($0 \leq x \leq 0.2$) により、前記サーミスタ素子の転移温度 T_{M-I} が200〜600K、好ましくは300〜400K、より好ましくは340〜370Kの範囲内であるのがよい。

[0009] <8> 上記<1>〜<7>のいずれかにおいて、第2の物質は、n型半導性酸化物、p型半導性酸化物、及びp型又はn型元素半導体からなる群から選ばれるのがよい。

<9> 上記<8>において、n型半導性酸化物は、ZnO、In-Sn酸化物(ITO)、及び $SrTiO_3$ からなる群から選ばれるのがよい。

<10> 上記<8>において、p型半導性酸化物は、 $SrCu_2O_2$ 、NiO、 CuO 、 $La_xSr_{2-x}CuO_4$ ($0 < x < 0.2$)、及び $EuTiO_3$ からなる群から選ばれるのがよい。

<11> 上記<8>において、p型又はn型元素半導体は、Siであるのがよい。

<12> 上記<1>〜<11>のいずれかにおいて、第2の層は、その厚さが100nm以下、好ましくは100nm以下であるのがよい。

[0010] <13> サーミスタ素子;及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなることを特徴とするサーミスタ装置。

<14> 上記<13>において、第1の物質は、正の抵抗温度係数を有する物質であるのがよい。

[0011] <15> サーミスタ素子;及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって

、第1の物質が転移温度 T_{M-1} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がpn障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

[0012] <16> サーミスタ素子;及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であつて、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であつて導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であつて、第1の物質が転移温度 T_{M-1} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がショットキー障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

[0013] <17> 上記<13>～<16>のいずれかにおいて、強相関電子系物質であるのがよい。

<18> 上記<13>～<16>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS_{(2-y)}Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、BEDT-TTF塩、及びマンガン酸化物($M'_{(1-z)}M''_z$) MnO_3 (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$)からなる群から選ばれるのがよい。

<19> 上記<13>～<18>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)であるのがよい。上記xの範囲($0 \leq x \leq 0.2$)により、前記サーミスタ素子の転移温度 T_{M-1} が200～600K、好ましくは300～400K、より好ましくは340～370Kの範囲内であるのがよい。

[0014] <20> 上記<13>～<19>のいずれかにおいて、第2の物質は、n型半導性酸化物、p型半導性酸化物、及びp型又はn型元素半導体からなる群から選ばれるのがよい。

<21> 上記<20>において、n型半導性酸化物は、ZnO、In-Sn酸化物(ITO)、及び $SrTiO_3$ からなる群から選ばれるのがよい。

<22> 上記<20>において、p型半導性酸化物は、 $SrCu_2O_2$ 、NiO、CuO、 $La_{x-2}Sr_xCuO_4$ ($0 < x < 0.2$)、及び $EuTiO_3$ からなる群から選ばれるのがよい。

<23> 上記<20>において、p型又はn型元素半導体は、Siであるのがよい。

<24> 上記<13>〜<23>のいずれかにおいて、第2の層は、その厚さが100nm以下、好ましくは100nm以下であるのがよい。

発明の効果

[0015] 本発明により、温度に対しての高速応答性を有し、かつ動作温度時のON/OFF比が大きいサーミスタ素子を提供することができる。

また、本発明により、小型であって、温度に対しての高速応答性を有し、動作温度が可変制御可能であり、且つ動作温度時のON/OFF比を可変制御可能であるサーミスタ装置を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のサーミスタ素子は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなる。

[0017] 本発明のサーミスタ素子の代表的な構成例を図1に示す。図1において、サーミスタ素子1は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層2、及び該第1の層2上に直接積層される第2の層3のみからなる。

本発明のサーミスタ素子において、第1の層は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなり、好ましくは正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなるのがよい。

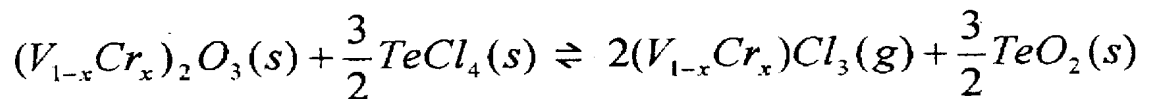
[0018] 第1の物質は、強相関電子系物質から選ばれるのがよい。ここで「強相関電子系物質」とは、物質内を伝導する電子同士の相互作用が強い系で、その効果により金属―絶縁体の相転移を生じる物質群を意味する。例えば、第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS_{(2-y)}Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、BEDT-TTF塩、及びマンガン酸化物($M'_{(1-z)}M''_z)MnO_3$ (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$)からなる群から選ばれるのがよく、好ましくはバナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)であるのがよい。これらの物質は、焼結体(多結晶体)であっても単結晶であっても、その形態には限定されない。第1の層はその厚さが特性に与える影響は少ないが、素子内部における電

力損を抑えるために好ましくは1000nm以下であるのがよい。

[0019] 第1の物質は、従来の方法、例えばアーク溶融法により調製することができる。また、第1の物質の単結晶は、化学気相輸送法により調製することができる。ここで、「化学気相輸送法」とは、第1の物質の多結晶粉末を塩化テルル(TeCl_4)などの輸送剤と共に、石英管などに真空封管し、温度勾配をつけることにより、第1の物質の単結晶を得る方法である。

[0020] 例えば、第1の物質として $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ を用い、輸送剤として塩化テルル(TeCl_4)を用いる場合、以下の化学式に示す平衡可逆反応により、 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の単結晶を得ることができる。即ち、以下の化学式の右方向の反応に示すように、塩化テルル(TeCl_4)と反応した固体の $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ は、気体状の $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Cl}_3$ となり、石英管内を移動する。移動した気体状の $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Cl}_3$ は、温度勾配を付けて低温とした箇所で、左方向の反応が生じ、 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ が再結晶化される。このように、気化・固化を繰り返しながら、結晶がゆっくりと成長し、1～10mmサイズの単結晶を得ることができる。なお、得られる単結晶の大きさ及び質は、輸送剤の種類、密度、温度勾配の設定、調製時間などに依存する。

[0021] [化1]



[0022] 本発明のサーミスタ素子において、第2の層は、導電性又は半導性を有する第2の物質からなるのがよい。第2の物質として、例えばZnO、In-Sn酸化物(ITO)、 SrTiO_3 などのn型半導性酸化物; SrCu_2O_2 、NiO、CuO、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 < x < 0.2$)、 EuTiO_3 などのp型半導性酸化物;及びSiなどのp型あるいはn型元素半導体を挙げることができるが、これらに限定されない。

第2の層は、その厚さが1000nm以下、好ましくは100nm以下であるのがよい。

[0023] 図2は、図1の本発明のサーミスタ素子1の抵抗を測定する際の模式図を示す。図2中、サーミスタ素子1の第1の層2及び第2の層3上に、それぞれオーミック電極を形成する。第1の層2上にはInからなるオーミック電極5を形成し、且つ第2の層3上に

はAuからなるオーミック電極6を形成する。7及び8は、電極又は電線である。

第1の層2を構成する第1の物質が、正の抵抗温度特性(PTC特性)を有する場合を以下に説明する。

[0024] 第1の層2を構成する第1の物質が、いわゆる転移温度 T_{M-I} より低温である場合、第1の物質は金属状態であるため、第1の層2と第2の層3との間に電位障壁は形成されず、オーミック電極5及び6間の抵抗は、第2の層の抵抗に依存し、ほぼ第2の層の抵抗と同じ値となる。第2の層の膜厚を調節することにより、ON状態(低抵抗状態)でのサーミスタ素子1の抵抗が制御できる。

[0025] 一方、温度上昇により転移温度 T_{M-I} より高温となると、第1の層2を構成する第1の物質(サーミスタ物質)が導電性から絶縁性へと変化する。第1の層と第2の層との界面における抵抗(界面抵抗)は、サーミスタ物質の抵抗変化よりもはるかに増幅されたON/OFF比を示す。なぜならば、つぎのような状況が生じるからである。即ち、界面において第1の物質(サーミスタ物質)が半導性又は絶縁性となると、界面から数百〜数千Åの範囲で、第2の物質が半導体である場合にはpn障壁が形成されるか、又は第2の物質が金属の場合にはショットキー障壁が形成される。界面を通過する電子にとって高さ0.5〜2eV程度の非常に高い電位障壁が形成されるため、キャリアの移動が阻害され、みかけの抵抗は増大するからである。

[0026] 図3は、第2の物質が半導体である場合であって、転移温度 T_{M-I} より高温となり第1の物質が絶縁性又は半導体を示す場合に、pn障壁が形成されることを示す図である。図3に示す状態において、逆バイアス印加下では、C-B間の電子移動は困難となり、これが全体抵抗を支配する。したがって、上述のように、界面抵抗が本発明のサーミスタ素子の抵抗となり、該抵抗の動作温度前後の変化(ON/OFF比)は、第1の物質単独のON/OFF比よりも遙かに大きくなる。

[0027] 図3に示すようなpn接合の場合、電位障壁高は、印加電圧に依存し、それが実抵抗と正の相関がある。したがって、本発明のサーミスタ素子と該素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有する装置を形成した場合、該装置によって、電位障壁高、即ち該装置のON/OFF比を制御することができる。

[0028] 以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例

に限定されるものではない。

実施例 1

[0029] 第2の層としてZnO(厚さ:400nm)を用い、該ZnO上に第1の層として($V_{0.988}Cr_{0.011}$) $O_{2/3}$ 多結晶体をアーク溶融法により作製・形成し、($V_{0.988}Cr_{0.011}$) $O_{2/3}$ /ZnO接合型サーミスタ素子A-1を得た。この素子A-1について、電流-電圧特性(I-V特性)の温度変化を測定した。

素子A-1のI-V特性は、($V_{0.988}Cr_{0.011}$) $O_{2/3}$ の相転移点($T_{M-I}=290K$)以下で線形であり、290K以上では非線形性を示す。図4は、290K以下の素子A-1のI-V特性として250Kでの結果と、290K以上でのI-V特性として306Kの結果とを示す。これらのことから、素子A-1の第1及び第2の層の界面に電位障壁が形成されていることがわかる。素子A-1のI-V特性は、290K以上の温度において(例えば図4の306Kでの結果)は、0.7V付近まで界面を通過する電流がオーミック特性から外れ、 $I=V^\alpha$ で表される非線形性を示す。この系の相転移点(T_{M-I})以上の温度において印加電圧0.7V付近まで電流が電圧に対して指数関数的に増大し、界面に0.7eV程度の電位障壁が形成されていることがわかる。

[0030] (比較例1)

実施例1で用いた($V_{0.988}Cr_{0.011}$) $O_{2/3}$ (厚さ:0.3mm)を単体として用い、サーミスタ素子A-2とした。素子A-2の抵抗測定は、通常のレジスタンスブリッジを用いる交流2端子法を用いた。図5に、実施例1の素子A-1(図5中、「●」で示す)と比較例1の素子A-2(図5中、「○」で示す)との抵抗-温度曲線を比較した図を示す。

[0031] 図5からわかるように、素子A-2は、290〜293K付近においての抵抗変化がわずかである。一方、素子A-1は、約1桁の抵抗変化を示している。また、その抵抗変化も従来のBaTiO₃系PTCサーミスタと比較して、狭い温度範囲(2〜3Kの範囲)で急激に生じている。これから、本発明のサーミスタ素子が、有用であることがわかる。

実施例 2

[0032] <原料粉末の調製>

市販 V_2O_3 粉末は保存中に酸化され組成がずれているため、還元雰囲気下($Ar:H_2=95:5$ (体積比))で900℃、5時間、加熱還元処理し正規組成に戻した。組成をX₂

線回折で確認した。

[0033] <多結晶粉末の合成>

硝酸クロム九水和物を化学量論量(1mol%)秤量し、V:Cr=99:1(atom%)となるように、アセトンを用いた湿式混合で還元剤 V_2O_3 粉末と良く混ぜた。混合後、還元雰囲気下(同上)で900℃、10時間焼成し、固相反応により多結晶粉末を得た。その後、再び良く混合した。

[0034] <単結晶の育成>

全長200mm、径12.5mmの石英管に、得られた多結晶粉末0.6g及び輸送剤としての塩化テルル($TeCl_4$)を添加し、真空封管(1×10^{-2} Pa程度)した。なお、塩化テルルの量は、石英管容積1cc当り5mgとした。石英管の一端が1050℃、他端が950℃となるように管状炉の温度を設定し、温度勾配により単結晶を育成した。一週間かけて育成した単結晶を石英管から取り出し、表面に付着した塩化テルルを除くために希塩酸で洗浄し、 $(V_{0.99}Cr_{0.01})_2O_3$ の単結晶を得た。

[0035] <Si薄膜の作製>

上記で得られた単結晶を真空チャンバーのサンプルステージにセットし、余計なところに薄膜がつかないようにアルミホイルでマスクを作った。チャンバーを真空(1×10^{-5} Pa程度)にし、サンプルを400℃で1時間加熱した。温度を保ったまま、高周波マグネトロンスパッタ(Ar圧:1Pa;出力:100W)によりn-Si薄膜を、上記で得られた単結晶上に、形成し、ヘテロ構造を有する素子A-3を得た。

[0036] <評価>

上記で得られたヘテロ構造を有する素子A-3に銀ペーストを用いて金線をつけ、測定用試料を調製した。測定用システムに該試料を固定し、システムごと液体窒素ベッセルに入れ、自然温度勾配を利用して、I-V特性の温度依存性評価を行った。なお、I-V特性評価はアジレント社の半導体パラメータアナライザを用いて行った。得られた結果を図6及び図7、並びに表1に示す。なお、図7及び表1は、図6で得られたI-V特性曲線を多項式近似でフィッティングした結果である。

[0037] [表1]

表 1.

電圧	- 3 V	- 2 V	- 1 V	0. 2 V	1 V	2 V	3 V
抵抗比	6×10^4	3×10^4	2×10^4	8×10^2	8×10^3	5×10^4	4×10^4

[0038] 図7からわかるように、素子A-3は、動作温度が約240K付近であり、この温度前後における抵抗比が 6×10^4 であることがわかる。したがって、本実施例により、動作温度時のON/OFF比が大きいサーミスタ素子を提供できることがわかる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明のサーミスタ素子の代表的な構成例を示す図である。

[図2]図1の本発明のサーミスタ素子1の抵抗を測定する際の模式図である。

[図3]本発明の一態様によってpn障壁が形成されることを説明する図である。

[図4]実施例1の素子A-1の電流-電圧特性(I-V特性)の温度変化を示す図である。
。

[図5]実施例1の素子A-1と比較例1の素子A-2との抵抗-温度曲線を比較した図である。

[図6]実施例2の素子A-3の電流-電圧特性(I-V特性)の温度変化を示す図である。
。

[図7]実施例2の素子A-3の抵抗-温度曲線を示す図である。

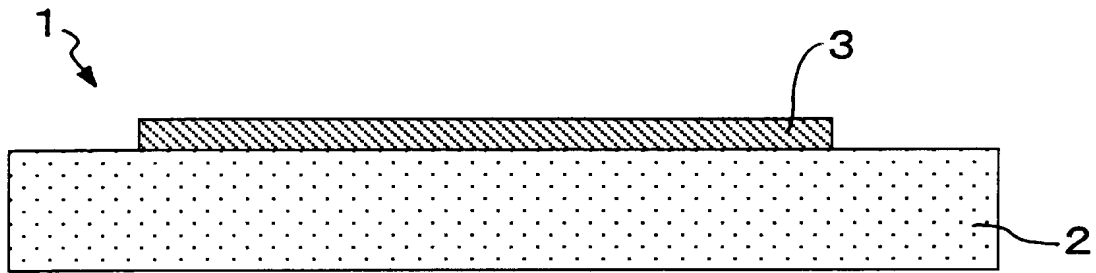
請求の範囲

- [1] 正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子。
- [2] 前記第1の物質は、正の抵抗温度係数を有し、動作温度以下で $100\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の物質である請求項1記載の素子。
- [3] 正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がpn障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。
- [4] 正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がショットキー障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。
- [5] 前記第1の物質は、強相関電子系物質から選ばれる請求項1〜4のいずれか1項記載の素子。
- [6] 前記第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS_{(2-y)}Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン(以下、「BEDT-TTF」と略記する場合がある)塩、及びマンガン酸化物($M'_{(1-z)}M''_z)_2MnO_3$ (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$)からなる群から選ばれる請求項1〜4のいずれか1項記載の素子。
- [7] 前記第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)である請求項1〜6のいずれか1項記載の素子。
- [8] 前記第2の物質は、n型半導性酸化物、p型半導性酸化物、及びp型又はn型元素半導体からなる群から選ばれる請求項1〜7のいずれか1項記載の素子。
- [9] 前記第2の層は、その厚さが 1000nm 以下である請求項1〜8のいずれか1項記載

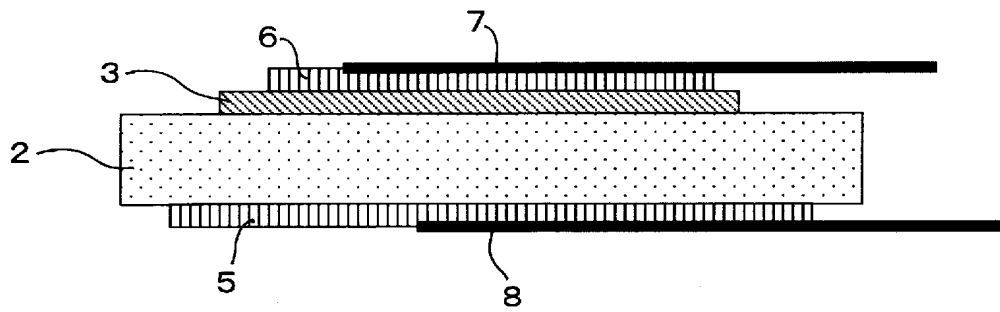
の素子。

- [10] サーミスタ素子;及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であつて、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であつて導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなることを特徴とするサーミスタ装置。
- [11] サーミスタ素子;及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であつて、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であつて半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であつて、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がpn障壁あるいはショットキー障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。
- [12] サーミスタ素子;及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であつて、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であつて導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であつて、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がpn障壁あるいはショットキー障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

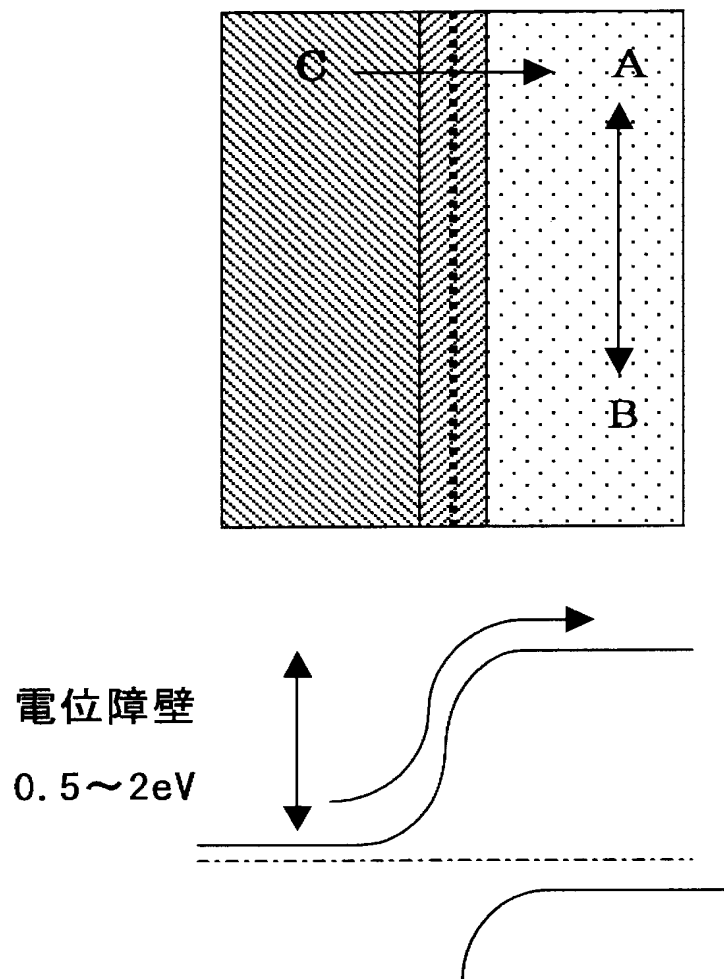
[図1]



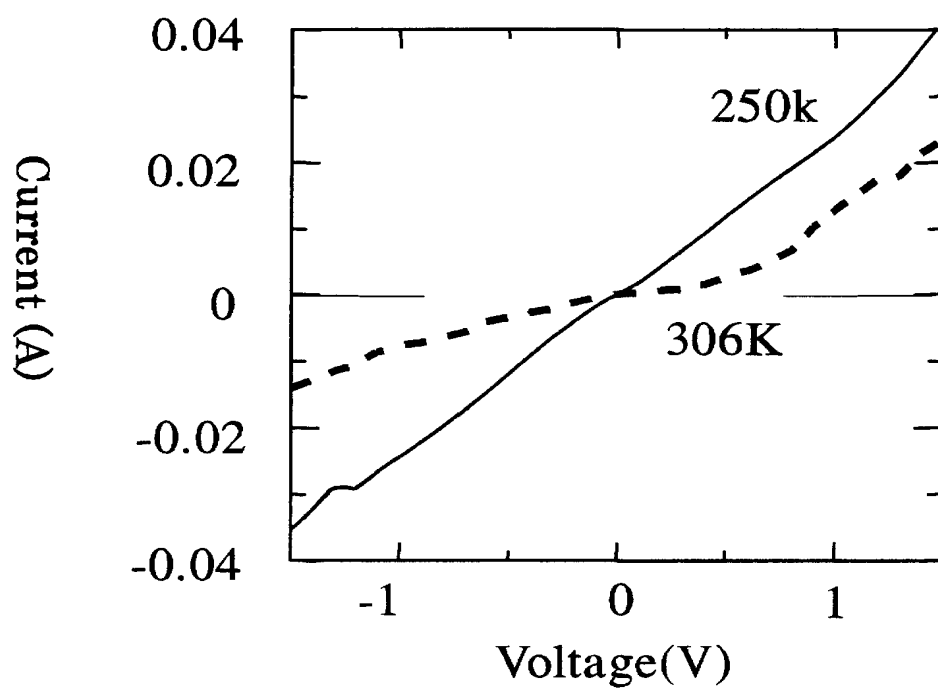
[図2]



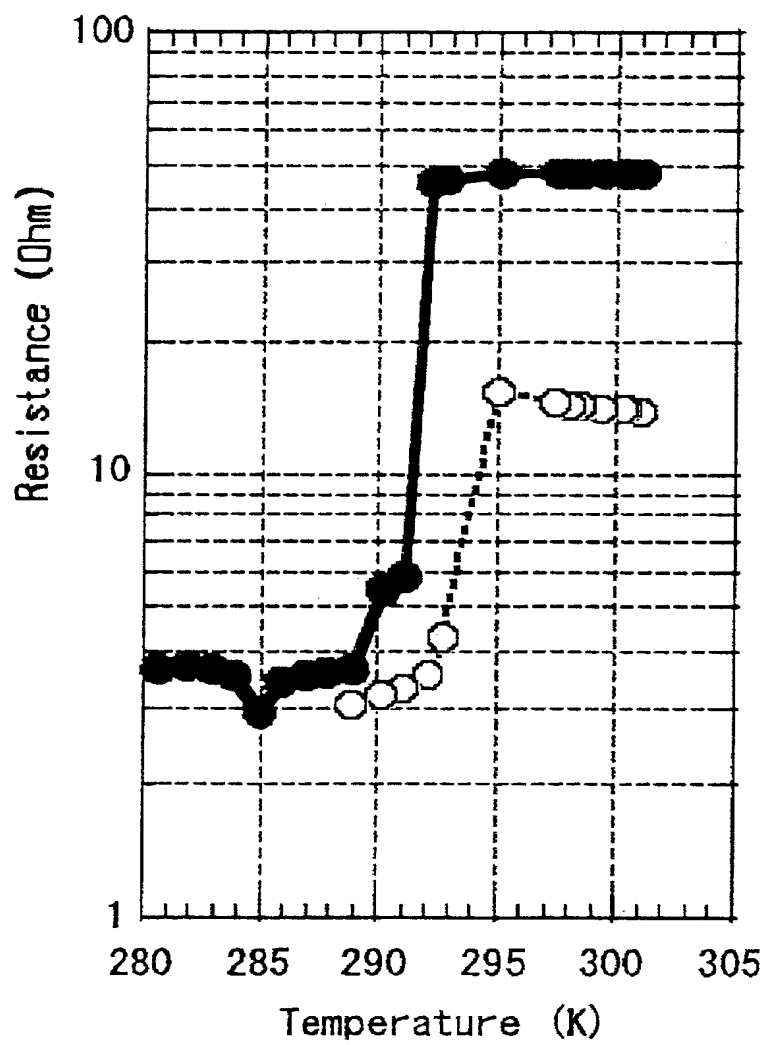
[図3]



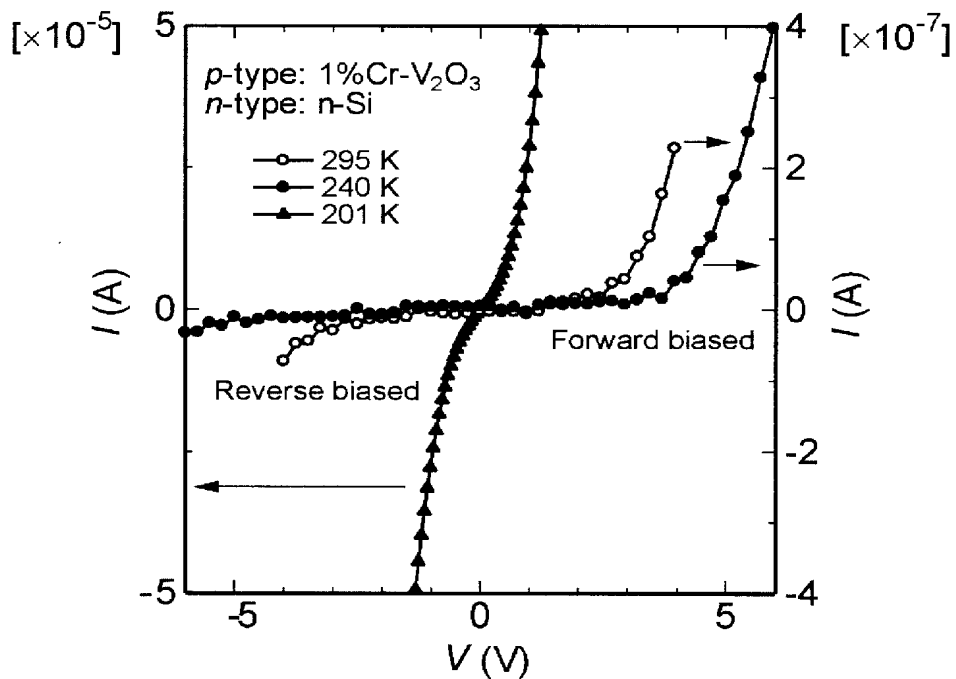
[図4]



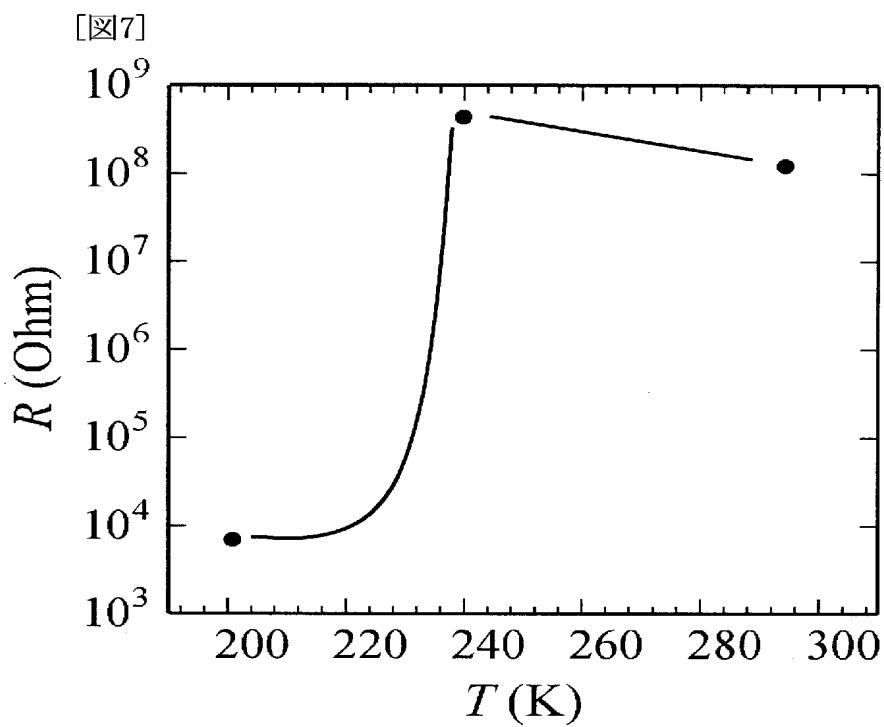
[図5]



[図6]



I-V characteristics of the hetero junction

へテロ接合の抵抗変化 ($V = -3$ V)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01C7/02, 7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01C7/02, 7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-151105 A (Akira FUJISHIMA), 31 May, 1994 (31.05.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-3, 5-12 4
Y	JP 11-16705 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Full text; all drawings (Family: none)	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May, 2005 (27.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01C7/02, 7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01C7/02, 7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 6-151105 A (藤嶋 昭) 1994. 05. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-3, 5-12 4
Y	JP 11-16705 A (富士電機株式会社) 1999. 01. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4

C欄の続きにも文献が列举されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

重田 尚郎

5 R

9298

電話番号 03-3581-1101 内線 3565